Ueber

Abkömmlinge der Metanitrozimmtsäure.

Inaugural-Dissertation
behufs
Erlangung der Doctorwürde
an der
Universität München
vorgelegt
von

Rudolph Hans Zarniko
aus Mühle-Goldap.

München
Akademische Buchdruckerei von F. Straub
1883.

Vorliegende Untersuchungen wurden im Labatorium des Herrn Prof. Dr. A. Baeyer ausgeführt.

Ich ergreife mit Freuden die Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer für den mir bei dieser Arbeit zu Teil gewordenen Rat und Beistand, sowie auch für die mir stets erwiesene Teilnahme öffentlich meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554602_0211

Wenn wir das Gebiet der gesammten chemischen Forschung seit den letzten vier Decennien überblicken, so finden wir, dass die bei weitem meisten Untersuchungen Fragen der Constitution oder Atomgruppirung betreffen. Es hat sich diese Richtung der neueren Chemie naturgemäss und notwendig aus den zahlreichen Fällen von Isomerie ergeben, auf die man im Laufe des Studiums der Kohlenstoffverbindungen verstiess und für die es nur eine Erklärung gab: verschiedene Anordnung der Atome im Molekül. Weder die durch Liebig und Wöhlers klassische Arbeiten über das Bittermandelöl begründete Radical-, noch die Gerhardt'sche Typentheorie trugen diesem Punkte Rechnung; man begnügte sich damit, gewisse Atomcomplexe als nähere nie wechselnde Bestandteile von Verbindungen erkannt zu haben und verzichtete darauf, die Ursache des verschiedenen chemischen Verhaltens der Radicale selbst zu erklären. Schon damals freilich sagte man sich, dass dieses verschiedene Verhalten auf einer abweichenden Anordnung der Atome im Molekül beruhen müsse: aber die Möglichkeit diese Anordnung zu ergründen, wurde noch um die Mitte dieses Jahrhunderts auf das entschiedenste und eifrigste bestritten, bis es

Kekulé's genialem Geiste gelang, das bis dahin nur für Radicale gültige Gesetz der Valenz auf die Kohlenstoff-Atome selbst auszudehnen, und dem so erweiterten ein neues, das Gesetz der Atomverkettung an die Seite zu stellen.

Durch diese beiden Gesetze wird es möglich, wenn auch nur in wenigen einfachen Fällen, die Structur einer Verbindung zu bestimmen, d. h. die gegenseitige Lage der Atome im Melekül festzustellen.

War hiemit ein grosser Schritt vorwärts gethan, so wäre doch die Atomgruppirung aller übrigen, complicirter zusammengesetzter Körper, welche die einfachen an Zahl weit übertreffen, in Dunkel gehüllt geblieben, wenn man nicht andere Mittel gefunden hätte, auch die Structur dieser Verbindungen zu beleuchten. Naturgemäss ergeben sich hiefür zwei Methoden: Einmal das Zerlegen der Constitution nach unbekannter Verbindungen in einfachere von bekannter Structur; sodann der umgekehrte Weg, der Aufbau von Verbindungen unbekannter Constitution aus solchen von bekannter Atomanordnung.

Die letztere, construirende Operation, welche man mit dem Namen „chemische Synthese" zu bezeichnen pflegt, hat, obgleich sie anfangs nur dem obenerwähnten Zweck diente, in neuerer Zeit eine Bedeutung erlangt, die sie weit aus dem Rahmen einfacher Constitutionsbestimmungen heraushebt. Seit Wöhler im Jahre 1828 zeigte, dass Harnstoff, eine wahre „organische Substanz", aus seinen Elementen Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff, wenn auch auf Umwegen sich darstellen lässt, und damit der gerade

von den bedeutendsten Geistern so hartnäckig verteidigten Lehre von der Lebenskraft den ersten schweren Stoss verstetzte, ist seit dem vierten Jahrzehend unseres Jahrhunderts die Zahl der auf synthetischen Wege dargestellten Producte des Tier- und Pflanzenreichs so angewachsen, dass alle weiteren Versuche, die Gesetze des Lebensprocesses organischer Wesen von den Gesetzen chemischer Reactionen zu trennen, scheiterten. Die so bequeme und dem Fortschritt der Wissenschaft so hinderliche „Lebenskraft“ war mit diesen Entdeckungen vollständig abgethan, die wissenschaftliche Chemie hatte einen neuen, ihr wesentlich eigentümlichen Charakter erlangt. „Durch die Synthese“, sagt Berthelot, „drückte sie allen ihren Ueberlegungen und Speculationen das Gepräge objektiver Wirklichkeit auf: die allgemeinen Gesetze chemischen Denkens waren nicht mehr leere Phantasiegebilde des menschlichen Geistes, deren Uebereinstimmung mit den Grundgesetzen des organischen Entstehens jeden Augenblick in Zweifel gezogen werden konnten: die Gesetze der wissenschaftlichen Chemie fanden sich lebend in der Aussenwelt: durch sie wurden unter den Händen des Chemikers täglich Gebilde erzeugt, die identisch waren mit denjenigen, welche die Natur selbst hervorbringt.“

Belege für das eben Gesagte bieten sich in grosser Zahl. Um aus vielem Bedeutenden das Bedeutendste anzuführen, erwähne ich nur die von Gräbe und Liebermann in Baeyers Laboratorium gefundene künstliche Darstellung des Krapprots und sodann die von Baeyer selbst in neuester Zeit ausgeführte Ueberführung der Zimmtsäure in Indigo.

Es sind die bewundernswürdigen Untersuchungen,

denen wir die Synthese dieses letzten Farbstoffes verdanken, wegen ihrer eminenten einerseits theoretisch wissenschaftlichen, anderseits technisch-volkswirtschaftlichen Bedeutung zu bekannt, als dass ich nötig hätte, den Gang derselben hier zu recapituliren: nur so viel sei erwähnt, dass eine genetisch miteinander verknüpfte Reihe ursprünglich auf Erforschung der Constitution des Indigblaus und seiner Umwandlungsproducte gerichteter Arbeiten nicht nur zu einer glänzenden technischen Darstellungsmethode dieses Farbstoffs führte, sondern auch das Ausgangsproduct, die Zimmtsäure, in nahe Beziehung einerseits zu den Alkaloiden durch Chinolinbildung, anderseits zu den Eiweisssubstanzen durch Indolbildung setzten.

Es wurde dadurch das Interesse, das die Zimmtsäure schon früher in Folge ihres wunderbaren, teilweise auch jetzt noch nicht genügend erklärten Verhaltens in der Wissenschaft behauptete, beträchtlich erhöht; während sich jedoch die frühere chemische Forschung hauptsächlich mit den Umwandlungen und Veränderungen der Seitenkette der unsubstituirten Säure beschäftigt hatte, wies die Chinolin- und Indolsynthese naturgemäss auf ein Studium der substituirten Zimmtsäuren hin. Eine erfolgreiche Darstellung des Indigfarbstoffs selbst, sowie des Indols und Isatins beruht nämlich auf der Eigenschaft des orthonitrirten Zimmtsäuredibromids, beim Behandeln mit Alcalien glatt und ohne Zwischenproducte in Orthonitropropiolsäure überzugehen, welche dann durch Behandeln mit Alcalien Isatin, resp. quantitativ Indigblau liefert. Da nun das Orthonitrodibromid durch diese Reaction sich wesentlich von dem unsubstituirten

Product unterscheidet, so beschloss Prof. Baeyer auch die Para- und Metanitrozimmtsäure in Bezug auf die Festigkeit der Bindung substituirender Elemente einem vergleichenden Studium zu unterwerfen und hatte die Güte mir die Untersuchung der Metaderivate zu übertragen.

Ganz abgesehen von dem hervorragenden Interesse, das eine derartige Vergleichung isomerer Verbindungen bietet, und aus welcher sich in jedem Falle gewisse Regelmässigkeiten eventuell auch Gesetze ableiten lassen, ist gerade ein genaues Studium metasubstituirter Derivate aromatischer Körper von höchster Bedeutung, da diese Verbindungen uns durch ihr oft so sonderbares Verhalten eine grosse Anzahl ungelöster Probleme darbieten; haben doch in neuester Zeit die merkwürdigen Eigenschaften der Metanitrobenzösäure sogar vermocht vorübergehende Zweifel an der Richtigkeit der Kekulé'schen Benzolhypothese bei einzelnen Forschern zu erregen, die allerdings bald darauf durch genaue Untersuchungen wieder zerstreut wurden: soviel jedoch ist sicher, dass die Metaproducte nicht nur einen durchgreifenden Gegensatz zu den Ortho- und Parakörpern bilden, welche letzteren meistens ähnliche Reactionen zeigen, sondern dass ein möglichst vollständiges Studium eben dieser Verbindungen und die eventuelle Aufklärung dieses Gegensatzes dazu geeignet ist unsere theoretischen Anschauungen zu erweitern oder auch zu berichtigen.

Der Gegensatz zwischen Ortho- und Paraproducten einerseits und Metaverbindungen anderseits spricht sich besonders scharf in dem Verhalten der nitrirten Chlorbenzole, Aniline und Phenole aus.

So giebt Para- und Orthonitrochlorbenzol beim Erhitzen mit wässriger oder alkoholischer Kalilauge leicht Para- und Orthonitrophenol neben Chlorkalium; auf keine Weise jedoch ist es möglich durch Einwirkung von Alkali auf Metanitrochlorbenzol das entsprechende Phenol zu erhalten.

Ganz ähnlich verhalten sich die genannten Körper gegen Ammoniak. Aus Para- und Orthochlorbenzol entstehen durch alcohol. Ammoniak Para- und Orthonitranilin, das Metaproduct dagegen reagirt selbst bei den höchsten Temperaturen nicht.

Ferner wird in den Para- und Orthonitroamidokörpern durch Kalilauge die NH_2-Gruppe eliminirt und durch die Hydroxylgruppe ersetzt; umgekehrt lässt sich in den Para- und Orthonitranisolen der Alcoholrest bei Einwirkung von Ammoniak durch die Amidogruppe substituiren. Die entsprechenden Metaderivate reagiren weder in der einen noch in der andern Weise.

Es muss noch bemerkt werden, dass auch die einfach substituirten Benzolderivate, d. h. das unsubstituirte Chlorbenzol, Anilin und Phenol mit den genannten Reagentien nicht in Wechselwirkung treten; nur bei energischer Einwirkung von Kalilauge auf Chlorbenzol entstehen geringe Mengen Anilin.

Die ebenerwähnten Reactionen betreffen den Einfluss substituirter Gruppen auf den Benzolkern selbst, d. h. auf die Festigkeit der Bindung anderer ihn ebenfalls substituirender Gruppen oder Atome. Es lässt sich daraus der Satz ableiten, „dass den Benzolkern substituirende Elemente oder Gruppen andere Elemente oder Gruppen, welche sich zu ihnen in der Para- oder Orthostellung befinden, reactions-

fähiger machen, während sie in der Metastellung befindliche Substituenten im Gegenteil fester binden.“ Es zeigen sich Para- und Orthokörper reactionsfähiger als einfach substituirte, Metakörper dagegen noch beständiger als die letzteren.

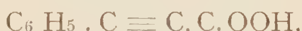
Arbeiten über den Einfluss der Stellungsisomeren auf die Seitenkette und die in dieselbe eintretenden Atome fehlten bis vor kurzer Zeit gänzlich. Erst im Verlauf der Untersuchungen über das Indigblau wurde die Orthonitrozimmtsäure auch in dieser Richtung von Baeyer selbst und etwas später in Bayer’s und in Erlenmeyer’s Laboratorium die Paranitrozimmtsäure studirt. Es ist nun höchst interessant, das der Einfluss der Ortho-, Meta- und Paranitrogruppen sich auf die Seitenkette in ganz gleicher Weise äussert wie auf den Benzolkern selbst. Man wird aus den nachfolgenden Resultaten zu dem Schluss gelangen, dass die Nitrogruppe in der Metastellung die Reactionsfähigkeit der Seitenkette ausserordentlich beeinträchtigt. Die Derivate der Metanitrozimmtsäure sind von eminenter Beständigkeit, viel beständiger als die Ortho- und Paraderivate und selbst als diejenigen der unsubstituirten Säure. Ordnet man das Monochlorbenzol und seine Nitroderivate nach dem Grad ihrer Reactionsfähigkeit, so erhält man die Reihe:

Metanitrochlorbenzol,
Chlorbenzol,
Paranitrochlorbenzol,
Orthonitrochlorbenzol.

Ganz analog ergiebt sich für die Zimmtsäure und ihre Nitroproducte die Anordnung:

Metanitrozimmtsäure,
Zimmtsäure,
Paranitrozimmtsäure,
Orthonitrozimmtsäure.

Die gewöhnliche Zimmtsäure wurde zuerst von Glaser[1]) einem genauen Studium unterzogen. Er wies nach, dass durch Bromaddition ein zweifach gebromtes Product entsteht, welches durch geeignete Behandlung mit alkohol. Kali unter Abspaltung eines Mol. Bromwasserstoff sonderbarerweise zwei isomere Monobromzimmtsäuren liefert. Die eine dieser Säuren, welche er die α-Säure nannte, lieferte bei weiterer Behandlung mit alkohol. Kalilauge unter nochmaliger Abspaltung von Bromwasserstoff eine Säure der Constitution



$$C_6H_5 . C \equiv C . C . OOH,$$

die er Phenylpropiolsäure nannte, während die isomere β-Säure direct keine bromwasserstoffärmere Säure gab.

Später gelang es Barisch[2]) durch vierstündiges Kochen der β-Säure mit alkohol. Kali neben viel schmierigen Producten eine geringe Menge Phenylpropiolsäure zu erhalten, es ist jedoch wahrscheinlich, dass die Bildung derselben auf einer intermediären Umlagerung der β-Säure in der α-Säure beruht, welche unter dem Einfluss des Alkalis vor sich geht, da es Glaser gelang, die β-Säure schon durch blosses Erhitzen mit Wasser auf 150° oder durch Destillation in die α-Säure umzuwandeln. Die β-Säure als solche scheint nicht im Stande zu sein, Propiolsäure zu liefern.

1) Liebig's Ann. Bd. 143, 147 und 154.
2) Inaug.-Diss. Breslau 1874.

Durch Erhitzen der Phenylpropiolsäure mit Wasser erreichte Glaser eine glatte Abspaltung von CO_2 und erhielt einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung eines phenylirten Acetylens,



$$C_6H_5 . C \equiv CH$$

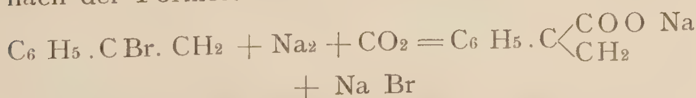
der dem gewöhnlichen Acetylen in vielen Beziehungen glich, unter anderem eine sehr characteristische Kupfer- und Silberverbindung gab.

Bei einer gleichzeitigen Untersuchung der den beiden isomeren Monobromzimmtsäuren entsprechenden Styrole fand Glaser, dass das sog. α-Bromstyrol, dem er die Constitution



$$C_6H_5 . CH = CHBr$$

zuschrieb, beim Behandeln mit Natrium und Kohlendioxyd wie zu erwarten Zimmtsäure liefert, dass aus dem β-Bromstyrol sich jedoch merkwürdiger Weise durch dasselbe Reagenz nicht Atropasäure nach der Formel:



$$C_6H_5 . CBr . CH_2 + Na_2 + CO_2 = C_6H_5 . C \begin{matrix} \diagup COO\,Na \\ \diagdown CH_2 \end{matrix} + Na\,Br$$

sondern Phenylpropiolsäure bildet. Dieses erklärt er durch vorhergehendes Entstehen von Phenylacetylen, da der letztere Kohlenwasserstoff ebenso leicht Kohlendioxyd aufnimmt, wie er es abgiebt.

Es folgt hieraus die bemerkenswerte Thatsache, dass, während von den isomeren **Säuren** die α-Säure unter dem Einfluss von Alkalien leicht Chlorwasserstoff abspaltet, die β-Säure jedoch nicht, die entsprechenden **Kohlenwasserstoffe** sich gerade umgekehrt verhalten.

Was die Ortho- und Paranitrozimmtsäure betrifft, so zeigt deren Verhalten die grösste Aehnlichkeit, abgesehen natürlich von der Eigenschaft durch innere Anhydridbildung in Körper der Chinolin- und Indigreihe überzugehen, welche nur der Orthosäure zukommt. Beide sind im Stande gleich der gewöhnlichen Zimmtsäure direct ein Mol. Brom zu binden. Eine grosse Abweichung jedoch bilden diese Bromide in ihren Reactionen von dem der gewöhnlichen Säure. Während, wie oben erwähnt, das letztere beim Behandeln mit alkoh. Kali leicht nur ein Mol. Bromwasserstoff abspaltet und in zwei isomere Monobromsäuren übergeht, von denen nur die eine fähig ist, weitere Bromwasserstoffabspaltung zu erleiden, geht bei dem Ortho- und Paranitrodibromid die Ueberführung in die entsprechenden Propiolsäuren ohne Zwischenstufe vor sich. Die vollständige Eliminirung des Broms findet bei beiden Körpern sogar schon beim blossen Zusammenstehen mit wässerigen Alkalien in der Kälte statt. — Es resultirt in beiden Fällen Nitropropiolsäure und es können auch bei der letzten Reaction Zwischenproducte nicht beobachtet werden. Die Parasäure verliert überdies in geringem Masse Brom als solches, und lässt sich im Reactionsproduct neben der Paranitropropiolsäure Paranitrozimmtsäure nachweisen. — Der Hauptunterschied zwischen den beiden Nitrozimmtsäuren und der gewöhnlichen Zimmtsäure besteht also darin, dass bei den ersteren die Fähigkeit, die ungesättigten Verwandtschaften der Seitenkette zu sättigen, d. h. die doppelte Bindung in eine einfache überzuführen, bedeutend abgeschwächt ist.

Aus der Orthonitrophenylpropiolsäure stellte

Bayer durch Kochen mit Wasser das Orthonitrophenylacetylen dar; ebenso wurde aus der Parasäure ein Paranitrophenylacetylen gewonnen. Beide Körper liefern schöne Kupfer- und Silberverbindungen. — Die Paranitrophenylpropiolsäure spaltet überdies beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure Kohlendioxyd ab, nimmt jedoch gleichzeitig die Elemente des Wassers auf und bildet Paranitroacetophenon.

Die dritte isomere Nitrozimmtsäure endlich, deren Untersuchung den Inhalt der nachfolgenden Blätter bildet, zeigt die weitgehendste Aehnlichkeit mit der unsubstituirten Glaser'schen Säure, nur dass ihre Derivate noch beständiger sind als die nichtsubstituirten. So geht das Dibromid, welches unter bedeutender Wärmeentwickelung durch Einwirkung von Bromdämpfen auf die Metanitrosäure entsteht, beim Behandeln mit alkohol. Kali ziemlich leicht in zwei isomere Metanitromonobromzimmtsäuren über, von denen dann jedoch nur die eine einer weiteren Abspaltung von Bromwasserstoff unter Bildung von Metanitrophenylpropiolsäure fähig ist. Die andere Isomere, die β-Säure ist von einer wirklich ausserordentlichen Beständigkeit. Es ist mir nicht gelungen, trotz zahlreicher dahingehender Versuche eine Umwandlung der β- in die α-Säure zu bewerkstelligen; ebensowenig natürlich zeigte sich die β-Säure fähig, direct Propiolsäure zu bilden. Wie fest das Bromatom gebunden ist, erhellt wohl am besten daraus, dass dasselbe selbst durch das stärkste Reductionsmittel, welches wir kennen, durch Zinn und Salzsäure nicht herausgeschafft wird. Bei der Reduction entsteht Metaamido-β-monobromzimmtsäure und nicht die Metaamidozimmtsäure von Mazarra. — Durch Er-

hitzen mit Wasser auf 180° wird die Säure nicht verändert, ebensowenig durch verdünntes Alkohol-Kali bei längerem Kochen. Ein Ueberschuss concentrirten alkohol. Kalis verwandelt sie in schwarze schmierige Producte unter reichlicher Styrolbildung.

Für die grössere oder geringere Beständigkeit einer Verbindung ist jedenfalls auch die Länge der Zeit, die zur Vollendung einer Reaction erforderlich ist, massgebend. So wird das unsubstituirte Zimmtsäuredibromid schon durch einstündiges Kochen mit Wasser vollständig unter Bildung von β-Bromstyrol und Phenylbrommilchsäure zersetzt. Das Metanitrodibromid erfordert zur vollständigen Zersetzung eine mindestens dreitägige Destillation im Wasserdampfstrome.

Die nichtsubstituirte α-Monobromsäure geht nach 10 Minuten andauerndem Kochen mit verdünntem alkohol. Kali in Phenylpropiolsäure über: die ihr entsprechende Metanitrosäure erfordert ein wenigstens zweistündiges Kochen zur Vollendung der Reaction.

Die Metanitrophenylpropiolsäure weicht nicht wesentlich von der Glaser'schen Phenylpropiolsäure ab, jedoch gelingt es nicht durch blosses Kochen mit Wasser eine erfolgreiche Kohlendioxydabspaltung zu erreichen. Es ist dazu ein Erhitzen mit Wasser auf 140° erforderlich.

Durch Behandeln mit wenig verdünnter Schwefelsäure geht die Metanitrophenylpropiolsäure glatt und quantitativ im Metanitroacetophenon über.

Allgemeiner Gang der Arbeit.

Es wurde vom käuflichen Bittermandelöl ausgegangen, aus welchem durch Nitriren reiner Metanitrobenzaldehyd dargestellt wurde. Dieser gab mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat nach Perkin's Reaction Metanitrozimmtsäure, die letztere durch Addition von einem Mol. Brom das entsprechende Dibromid, welches durch Behandeln mit alkohol. Kali in zwei isomere Monobromzimmtsäuren übergeführt wurde. Nach Trennung dieser Säuren wurde die eine derselben, die α-Säure durch nochmaliges Behandeln mit alkohol. Kali in Metanitrophenylpropiolsäure übergeführt.

Metanitrobenzaldehyd.

Beim Nitriren des Bittermandelöls befolgte ich die Methode von Wiedmann, mit dem Unterschiede, dass ich statt der von ihm angegebenen Volumteile entsprechende Gewichtsteile der Säuren zum Nitrirungsgemisch verwandte.

Man erhält das Metanitrobittermandelöl durch langsames Eintropfen von einem Teil Bittermandelöl in ein gut gekühltes (— 5 ° C) Gemisch von fünf Teilen „reiner rauchender Salpetersäure“ und zehn Teilen concentrirter Schwefelsäure. Die Reactionsmasse wurde nach mehrstündigem Stehen bei gewöhn-

licher Temperatur in die vierfache Menge Eiswasser, oder noch besser auf reines Eis gegossen, und nachdem die über den ausgeschiedenen Flocken stehende Flüssigkeit sich vollständig geklärt hatte, die Masse nach dem Filtriren in der Kälte abgepresst.

Unterlässt man es, den ausgefällten Aldehyd vor dem Abpressen in eine Kältemischung zu stellen, so wird die Ausbeute bedeutend beeinträchtigt, da das bei der Reaction als Nebenproduct auftretende Oel bei gewöhnlicher Temperatur fast die gleiche Menge des Nitroaldehyds in Lösung hält.

Von den letzten Resten des noch anhaftenden Oeles befreit man den Körper durch Lösen in kaltem Benzol, worin dasselbe vollkommen unlöslich ist. Setzt man nun zu der filtrirten Lösung Ligroine bis zur ganz schwachen Trübung, so scheidet sich der Metanitrobenzaldehyd nach einiger Zeit in blendend weissen Blättchen von vollkommener Reinheit ab, die den scharfen Schmelzpunkt 59 ° C. zeigen.

Durch weitern Zusatz von Ligroine zu der abgegossenen Flüssigkeit werden neue Mengen des Aldehyds gefällt.

Von 400 Grm. Bittermandelöl wurden auf diese Weise 310 Grm. des reinen Metanitroaldehyds erhalten, was 77 % des angewandten Bittermandelöls entspricht.

Metanitrozimmtsäure.

Gleiche Teile Metanitrobenzaldehyd, Essigsäurehydrid und geschmolzenes Natriumacetat, das letztere zu erbsengrossen Stücken zerschnitten, wurden im Kolben mit Rückflusskühler im Oelbade sehr langsam bis 140 ° erwärmt, und später als die erste ziemlich

heftige Reaction vorüber war, elf Stunden lang auf einer Temperatur von 150⁰ erhalten.

Das erkaltete Reactionsproduct, welches schön krystallinisch erstarrte, löste sich, nachdem es pulverisirt war, bis auf eine nicht sehr bedeutende Menge braunen Harzes vollständig in erwärmtem kohlensauren Natron.

Aus der filtrirten Lösung schied verdünnte Schwefelsäure fast reine Metanitrozimmtsäure als weisse breiige Masse aus. Die sehr sorgfältig ausgewaschene Säure war nach einmaligem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser vollständig rein, und zeigte den scharfen Schmelzpunkt 197° C.

Die Säure wurde zuerst von Robert Schiff dargestellt, der den Schmelzpunkt 176° angiebt. Tiemann fand später zwei verschiedene Schmelzpunkte, 176° und 195°—196°, je nachdem er undeutlich oder deutlich krystallisirten Benzaldehyd zur Darstellung anwandte.

Da mein Ausgangsmaterial von wirklich vorzüglicher Reinheit war, und meine Nitrosäure sowohl nach einmaligem als nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Wasser denselben Schmelzpunkt 197° zeigte, so schliesse ich daraus, dass meine Substanz reiner als die der genannten Forscher gewesen ist.

Eine Verbrennung des Körpers lieferte folgende Zahlen:

0,324 gr Substanz geben 0,6740 gr CO_2
„ „ „ „ 0,1125 „ H_2O.

	Berechnet für $C_9H_7O_4N$	Gefunden
C	= 56,96 %	56,73 %
H	= 3,63 %	3,86 %

Metanitrozimmtsäureäthyläther.

Der Aethyläther wurde durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die in zehn Teilen Alkohol suspendirte Säure dargestellt. Während der Reaction erwärmt sich der Alkohol von selbst zum Sieden, alle Säure geht in Lösung, und beim Erkalten krystallisirt der Aether in langen seidenglänzenden Nadeln aus der Flüssigkeit. Robert Schiff erhielt denselben als ölige bald erstarrende Masse — Der Schmelzpunkt liegt, wie Schiff angiebt, bei 73 °/₀ C.

Metanitrozimmtsäuredibromid.

Das Dibromid erhält man am besten nach G l a s e r's Methode durch Einwirkung von Bromdämpfen auf äusserst fein pulverisirte, auf Glasplatten gesiebte Metanitrozimmtsäure. Man unterbricht die Einwirkung erst nachdem die vom anhaftenden Brom befreite Substanz die theoretische Gewichtszunahme zeigt, was nach ungefähr fünftägigem Stehenlassen in der Bromatmosphäre eintritt.

Die Addition erfolgte unter wahrnehmbarer Wärmeentwickelung, aber ohne Bildung harziger Producte, und wurde die Abwesenheit unveränderter Metanitrozimmtsäure durch Lösen in kohlensaurem Natron und Zusatz von Essigsäure nachgewiesen, wodurch diese Säure, nicht aber das Dibromid gefällt wird.

Schneller als durch Einwirkung von Bromdämpfen gewinnt man den Körper, wenn man die Metanitrosäure direct mit Brom zusammenreibt; jedoch ist diese Methode nicht so empfehlenswert, weil sich

in Folge der beträchtlichen Wärmeentwickelung immer harzartige Körper bilden.

Eine Verbrennung der Säure gab folgende Zahlen:

0,1947 gr Substanz lieferten 0,2193 gr CO_2

„ „ „ „ 0,0438 „ H_2O

Berechnet für	Gefunden
$C_9H_7O_4NBr_2$	
C = 30,64 %	30,30 %
H = 1,99 %	2,30 %.

Eine Brombestimmung nach Carius ergab für:

0,1978 gr Substanz 0,1632 gr Ag R

„ „ „ 0,0280 „ Ag

was einem Bromgehalt von 45,3 % statt 45,6 % entspricht.

Das Metanitrozimmtsäuredibromid ist ein in kaltem und heissem Alkohol sehr leicht, (1 Th. kochender Alkohol löst das gleiche Volum der Säure) leicht auch in Aether, schwerer in Chloroform und Benzol löslicher Körper. Er krystallisirt am besten aus verdünntem Alkohol in weissen zu Büscheln vereinigten Nadeln. Aus einer erkalteten Lösung in absolutem Alkohol scheidet er sich bei Zusatz von viel Wasser als rasch erstarrendes Oel aus, bei Wasserzusatz bis zur beginnenden Trübung bei einigem Stehen in grossen, dem Sulfocarbanilid oder Acetanilid täuschend ähnlichen Blättern. – Obgleich das Dibromid bei andauerndem Kochen mit Wasser zersetzt wird, kann man dasselbe doch aus heissem Wasser bequem umkrystallisiren und erhält es so in schönen Nadeln.

Der Schmelzpunkt der Säure lag mit mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol zwischen 177 und 178 ° C.

Verhalten des Dibromids beim Kochen mit Wasser. Von andern Bromadditionsproducten substituirter Zimmtsäuren, sowie dem Dibromid der gewöhnlichen Zimmtsäure unterscheidet sich die neue Säure durch eine relativ grosse Beständigkeit. Es wurde um die Zeitdauer, die zur vollständigen Zersetzung nötig ist, zu bestimmen, 10 gr der Säure in einem mit Kühler versehenen Kölbchen im Wasserdampfstrom destillirt. Erst nach 48stündiger Destillation war die Zersetzung beendet, die ausserordentlich glatt verlief, ohne jegliche Bildung schmieriger Producte.

Mit den Wasserdämpfen destillirte ein schwach gelb gefärbtes Styrol, oder ein Gemisch von verschiedenen Styrolen über, von denen die ersten Portionen nicht erstarrten, die letzten sich jedoch bald in eine weisse Krystallmasse verwandelten. Die in Wasser suspendirten Anteile setzten sich zu langen Nadeln zusammen, welche von etwas anhaftendem Oel abgepresst sogleich einen scharfen Schmelzpunkt zeigten, der bei 73^0 lag.

Der Rückstand im Kolben krystallisirte beim Erkalten in schönen warzenartigen Krystallen, und bestand aus einem Gemisch mehrerer Säuren, welches in Wasser, selbst in kochendem ausserordentlich schwer löslich war, sich als bromhaltig erwies, und durch Essigsäure nicht gefüllt wurde. Eine Elimination des Broms als solches, unter Regenerirung von Metanitrozimmtsäure hatte also nicht stattgefunden.

Einwirkung überschüssigen alkohol. Kalis auf das Dibromid. Setzt man zu einer heissen Lösung des Dibromids in Alkohol allmählig alkoholisches

Kali, so verschwindet anfangs die Alkalität unter heftiger Reaction sehr rasch, bis gerade zwei Moleküle Kali zugesetzt sind. — Von nun an verschwindet die Alkalität äusserst langsam unter gleichzeitiger schwacher Braunfärbung der Flüssigkeit, bis nach 3stündigem Kochen dieselbe dauernd bleibt. Aus dem mit Wasser verdünnten und vom Alkohol durch Eindampfen der neutralisirten Lösung befreiten Reactionsflüssigkeit, scheiden sich beim Zusatz von essigsaurem Baryum wunderschöne Kystalle eines Baryumsalzes in grossen weissen runden Aggregaten ab, die beim Zersetzen mit Salzsäure eine äusserst voluminöse gallertartige Säure liefern.

Die Säure zeigte den Schmelzpunkt 142° und wurde durch spätere Untersuchungen als Metanitrophenylpropiolsäure erkannt.

Aus der Mutterlauge des Baryumsalzes wurde eine bei 117° schmelzende aus Wasser in zolllangen Nadeln krystallisirende Säure erhalten, die sich später als identisch mit der β-Metanitromonobromzimmtsäure erwies.

Alkoholisches Kali im Ueberschuss wirkt also in der Weise auf das Dibromid ein, dass es zunächst zwei isomere Monobromsäuren entstehen lässt, und sodann die eine derselben weiter in m. n-Phenylpropiolsäure umwandelt, während es auf die andere isomere nicht weiter einwirkt. Eine directe Darstellung der Metanitrophenylpropiolsäure lässt sich jedoch auf diesem Wege nicht mit Erfolg bewerkstelligen, da die Trennung derselben von der β-Monobromsäure zu viele Schwierigkeiten bietet.

Aethyläther des Metanitrozimmtsäuredibromids.

Um den Aether zu erhalten, versuchte ich das Dibromid in gewöhnlicher Weise durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung zu ätherificiren. Diese Methode erwies sich jedoch in dem vorliegenden Falle als gänzlich unanwendbar, da sich keine Spur Aether bildete. Die ganze Menge des durch Wasserzusatz zum Alkohol gefüllten Niederschlags wurde durch kohlensaueres Natron aufgenommen, und erwies sich als unveränderte Säure.

Sehr leicht jedoch gelang es den Körper durch Bromaddition zum Metanitrozimmtsäureäthyläther darzustellen. Der Aether wurde mit Brom zusammengerieben, das überschüssige Brom verjagt und das Product aus Alkohol umkrystallisirt.

Der Körper ist in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich, leicht jedoch in heissem. Eine heissgesättigte Lösung verwandelt sich beim Erkalten in eine feste aus grossen Blättern bestehende Krystallmasse.

Der Aether zeigte aus Alkohol krystallisirt den Schmelzpunkt 81° C.

Darstellung zweier isomeren Metanitromonobromzimmtsäuren.

Wie oben bemerkt, verläuft die Einwirkung alkoholischen Kalis auf das Dibromid in zwei Phasen. Die Alkalität verschwindet bis zu einem gewissen Punkte sehr rasch, darauf nur äusserst langsam und bei längerem heftigen Kochen. Ich versuchte deshalb die Reaction nach Beendigung der ersten Phase zu hemmen.

Zu dem Zwecke wurden 250 gr des Dibromids in heissem Alkohol gelöst, und etwas mehr als die berechnete Menge von 2 Mol. alkohol. Kalis nach und nach zugegeben. Die Flüssigkeit erhitzte sich bis zum heftigen Sieden, blieb jedoch anfangs klar, da das Kaliumsalz des Metanitrozimmtsäuredibromids in heissem Alkohol löslich ist. Sobald die Zugabe des zweiten Mol. Kali begann, schied sich reichlich ein feinpulvriger Niederschlag von Bromkalium aus, unter gleichzeitigem Braunfärben der Flüssigkeit, was vor der immer auftretenden Styrolbildung herrührt. Es ist deshalb nötig, zuletzt die Kalilauge sehr langsam zuzufügen, da sich um so mehr Styrole bilden, je lebhafter die Reaction ist

Es wurde versucht die Styrolbildung durch Operiren in der Kälte ganz zu verhindern, was jedoch nicht gelang, da eine Bromwasserstoffabspaltung in der Kälte nicht stattfindet.

Nachdem alles Kali eingetragen, wurde die Reactionsmasse mit der dreifachen Menge kalten Wassers verdünnt, mit Salzsäure genau neutralisirt, und im Wasserbade der Alkohol verjagt. Beim Eindampfen wurde die neutrale Flüssigkeit regelmässig schwach sauer, was auf eine geringe Nachreaction unter Bromwasserstoffabspaltung deutet. Gleichzeitig schieden sich die vorher gebildeten Styrole als braunes Oel in ziemlicher Menge am Boden des Gefässes ab. Nachdem von diesem Oel abfiltrirt, und das noch in Lösung gebliebene der alkalisch gemachten Flüssigkeit durch Schütteln mit Aether entzogen war, wurde das Säuregemisch durch verdünnte Schwefelsäure gefüllt, sorgfältig ausgewaschen und abgepresst.

α-Metanitromonobromzimmtsäure.

Die Trennung der isomeren metanitrirten Monobromsäuren gelang in Folge der Eigenschaft der α-Säure ein schwerlösliches Ammoniaksalz zu bilden.

Das Säuregemisch wurde mit dem 6—7 fachen Volum Wasser übergossen und unter Erwärmung bis zur vollständigen Lösung mit Ammoniakflüssigkeit versetzt. Aus der erkalteten Lösung schied sich, aber erst nach ein- bis zweitägigem Stehenlassen das Ammonsalz der α-Säure in harten compacten halbkugelförmigen Warzen aus, die sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit baumförmig aneinander reihten. Dieselben wurden abfiltrirt, mit wenig äusserst verdünnter Ammonflüssigkeit ausgewaschen, und aus heissem Wasser einmal umkrystallisirt, wodurch das Salz vollkommen rein erhalten wurde. Die Säure wurde dann aus dem Ammonsalz durch verdünnte Schwefelsäure gefüllt.

Die Ausbeute an α-Säure ist eine schlechte. Die β-Säure wird in viel grösserer Menge erhalten. Ob dieser Umstand mit der bei der Reaction immer auftretenden Styrolbildung zusammenhängt, kann nur durch eine Untersuchung der gebildeten Kohlenwasserstoffe entschieden werden. Meinen Beobachtungen nach hat dieser Zusammenhang jedoch grosse Wahrscheinlichkeit für sich.

Die α-Monobrommetanitrozimmtsäure ist in Wasser, selbst in heissem ausserordentlich schwer löslich, krystallisirt daraus jedoch am schönsten, in scharfbegrenzten sechsseitigen kleinen Prismen, die sich vollkommen regelmässig unter Winkeln von 60° zu baumförmigen Aggregaten aneinandersetzen, und

unter dem Mikroskop gewissen Schneekrystallen sehr ähnlich sehen. Sehr schwer löslich ist die Säure auch in wasserfreiem Aether, etwas leichter in Benzol und Chloroform. Am leichtesten löst sie sich in absolutem Alkohol, woraus sie beim Erkalten in langen Nadeln krystallisirt Da das Umkrystallisiren aus Wasser wegen der schweren Löslichkeit unbequem ist, so krystallisirt man grössere Mengen der Säure am besten in der Weise, dass man in kochendem Alkohol löst, und bis zur ganz schwachen Trübung kochendes Wasser zusetzt. Beim Erkalten erhält man den Körper dann in langen Nadeln.

Die Säure schmilzt, aus Wasser oder auch aus verdünntem Alkohol mehrmals krystallisirt, bei 218° C. Die nur einmal krystallisirte Säure zeigte denselben Schmelzpunkt.

Zwei Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,1690 gr Substanz gaben 0,2464 gr CO_2
„ „ „ „ 0,0365 „ H_2O

II. 0,2442 gr Substanz gaben 0,3545 gr CO_2
„ „ „ „ 0,0566 „ H_2O

Berechnet für	Gefunden	
$C_9H_6O_4Br.N$	I.	II.
C = 39,74 %	39,76	39,59
H = 2,21 %	2,40	2,56

Eine Brombestimmung ergab für

0,3210 gr Substanz 0,2005 gr Ag Br.
„ „ „ 0,0125 „ Ag.

was 29,40 % Br, statt 29,41 % entspricht.

Die Salze der Metanitromonobromzimmtsäure krystallisiren sehr schön.

Das **Baryumsalz**. $[C_9H_5(NO_2)O_2]_2Ba$, wurde durch Zusatz von Barythydrat zu einer wässrigen

Lösung des Ammonsalzes, und Entfernen des überschüssigen Baryts durch Kohlendioxyd erhalten. Dasselbe ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in zu Gruppen vereinigten Nadeln.

0,1691 gr des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren weder bei 100 noch bei 120 ^{0} an Gewicht.

0,6010 gr des bei 100 ^{0} getrockneten Salzes lieferten 0,2001 gr $Ba\,(SO_9)_2$.

Die Formel $[C_9 \,.\, H_5 \,.\, (NO_2)\, O_2\, Br]_2\, Ba$ verlangt 20,1 $^0/_0$ Ba; gefunden wurden 19,66 $^0/_0$ Baryum.

Das **Silbersalz** durch Zusatz von salpetersauerem Silber zu einer Lösung des Ammonsalzes dargestellt, scheidet sich beim Erkalten seiner wässrigen heissen Lösung, als krystallinische zusammenhängende, sehr voluminöse Masse aus, die sich bei längerer Lichteinwirkung schwach bräunt. Dasselbe wurde mit Wasser im Einschmelzrohr drei Stunden auf 150 ^{0} erhitzt. In der erkalteten Röhre befand sich eine amorphe, am Licht sehr schnell schwarz werdende Masse, die von langen weissen Nadeln durchsetzt war. Druck war beim Oeffnen nicht zu bemerken. Durch Schütteln mit Aether wurden die Nadeln ausgezogen, und erwiesen sich sowohl ihrem Schmelzpunkt nach, der bei 217 ^{0} lag, als auch durch ihre sonstigen Eigenschaften als α-Metanitrosäure. Die amorphe schwarze Masse löste sich in verdünnter Salpetersäure, unter Ausscheidung einer neuer Menge α-Säure, und war demnach ein basisches Silbersalz. Andere Zersetzungsproducte waren nicht zu bemerken.

Sehr characteristisch ist das **Strontiumsalz,** und kann dazu dienen, die α-Metanitromonobromzimmtsäure, von den zahlreichen Isomeren auf das schärfste zu unterscheiden. Fügt man nämlich zu einer heissen (nicht kochenden) verdünnten Lösung des Ammonsalzes salpetersaueres Strontium in geringem Ueberschuss, so scheiden sich nach einiger Zeit weiche, ziemlich voluminöse, warzenartig vereinigte Nadeln des Strontiumsalzes ab. Erhitzt man das so erhaltene Salz jedoch mit Wasser zum Sieden, und kocht einige Minuten, so beginnen sich aus der anfangs klaren Lösung bald gelblich glänzende Blättchen eines krystallwasserärmeren Salzes noch während des Kochens auszuscheiden. — Denselben Krystallwasserverlust erleidet das zuerst gewonnene Salz beim blossen Trocknen an der Luft teilweise, vollständig über Schwefelsäure oder bei 100^0. Die voluminöse weiche Masse verwandelt sich in ein gelbes hartes Pulver, das auf 160^0 erhitzt zu einer durchsichtigen glasartigen Masse schmilzt.

Das schon oben erwähnte **Ammoniaksalz** ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten in grossen compacten, halbkugelförmigen Warzen, die aus sehr verdünnten Lösungen Erbsengrösse erreichen. In Alkohol ist dasselbe etwas löslich.

Das **Kalksalz** krystallisirt in grossen sternförmigen Aggregaten und ist in Wasser sehr leicht löslich.

Das **Kobalt-, Nickel-** und **Kupfersalz** krystallisiren in roten, resp. grünen und blauen Warzen, und sind ziemlich leicht löslich in Wasser.

α-Metanitromonobromzimmtsäureaethyläther.

Leitet man in eine alkoholische Lösung der Säure Chlorwasserstoff bis zur Sättigung ein, füllt dann mit viel Wasser und schüttelt die Flüssigkeit nach dem Behandeln mit kohlensaurem Natron mit Aether aus, so krystallisirt der Aethyläther beim Verdunsten des Lösungsmittels in baumförmigen Gebilden, die sich oft einen halben Centimeter hoch über die Fläche der Schaale erheben. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man ihn vollständig rein. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform und schmilzt bei 75 ° C.

Die Ausbeute an Aether ist sehr schlecht. Zwei Dritteile der Säure bleiben selbst bei langem Stehen der mit Salzsäure gesättigten alkohol. Lösung unverändert.

Eine Brombestimmung zeigte, dass die Substanz rein war.

0,3551 gr Substanz gaben 0,1462 Ag Br.
„ „ „ „ 0,0420 Ag.

Berechnet für	Gefunden
$C_9 H_5 (NO_2) O_2 Br. C_2 H_5$.	
26,67 °/o Br	26,28 °/o Br.

α-Metanitromonobromzimmtsäureamid.

Der Aethyläther wurde äusserst fein gepulvert mit alkohol. Ammoniak übergossen und nach andauerndem Umschütteln in der Kälte stehen gelassen. Erst nach 24 Stunden hatte sich alles gelöst und fand bei weiterer zweitägiger Einwirkung eine Ausscheidung der gebildeten Amide nicht statt. Beim freiwilligen Verdunsten des Alkohols schieden sich

neben geringen Mengen einer klebrigen Substanz, die aus einem Gemenge unzersetzten Aethers und des gebildeten Amids zu bestehen schien, centimeterlange, teilweise zu Büscheln vereinigte Nadeln des gebildeten Amids aus, die vom Oel abgepresst und aus sehr wenig Alkohol krystallisirt den Schmelzpunkt 143° zeigten.

Einwirkung von Brom auf die α-Säure.

Bringt man die feingepulverte Säure in eine Bromatmosphäre, so findet keine Einwirkung statt. — Selbst bei wochenlangem Verweilen im Bromdampf addirt die Säure keine Spur Brom, und bleibt vollkommen unverändert.

β-Metanitromonobromzimmtsäure.

Zur Abscheidung und Reinigung der β-Säure verfährt man folgendermassen:

Die Mutterlauge des nach oben beschriebenem Verfahren gewonnenen Ammonsalzes der α-Säure, wird durch Eindampfen concentrirt und längere Zeit sich selbst überlassen, wobei sich in der Regel noch namhafte Mengen des schwerlöslichen Ammonsalzes abscheiden. Die filtrirte ausserordentlich concentrirte Lösung wird sodann gehörig mit Wasser verdünnt, und soviel verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, dass ungefähr die Hälfte aller Säure ausausfüllt. Diese wird nach längerem Stehen abfiltrirt, und aus dem Filtrat durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss fast ganz reine β-Säure gefüllt. — Die zuerst ausgefüllte Hälfte der Säure liefert mit Ammoniak behandelt noch eine beträchtliche Menge des schwerlöslichen Ammonsalzes, und

kann man dann die Mutterlauge weiter auf β-Säure verarbeiten.

Die zuletzt gefüllte Hälfte der Säure, der immer noch Spuren der α-Säure und geringe Mengen der sich bei der Reaction immer bildenden m.n-Propiolsäure anhaften, bildet eine prachtvoll weisse Krystallmasse, die durch Umkrystallisiren aus Benzol, indem man das zuletzt ausgeschiedene absondert, ganz rein erhalten lässt. Sie bildet aus diesem Mittel krystallisirt glänzende weisse Nadeln, die oft büschelförmig vereinigt sind und den Schmelzpunkt 120^0 zeigen.

Aus Wasser krystallisirt das gefüllte Product noch schöner, in feinen, seidenähnlichen Nadeln, die auf grösseren flachen Gefässen oft eine Länge von mehreren Zollen erreichen. Trotz dieser schönen Krystallisation zeigte die Säure aus Wasser erhalten doch niemals einen scharfen Schmelzpunkt, und schmolz selbst nach mehrmaligem Umkrystallisiren immer zwischen 115 und 118^0 C. — Erst bei der Krystallisation aus Benzol wurde der Schmelzpunkt scharf.

In Aether, Chloroform und Eisessig ist die β-Säure sehr leicht löslich und krystallisirt aus allen diesen Mitteln beim freiwilligen Verdunsten der Lösungen in schönen Nadeln. Lässt man eine Lösung der Säure in Benzol in hohen Gefässen sehr langsam verdunsten, so erhält man den Körper in grossen messbaren Krystallen des klinorhombischen Systems, die leider an der Luft zu schnell trübe werden, um eine Winkelmessung zu gestatten.

In kleinen Mengen, und bei sehr vorsichtigem Erhitzen destillirt die Säure unzersetzt Sowie man

jedoch grössere Mengen anwendet, zersetzt sie sich unter schwacher Verpuffung vollständig.

Die Elementaranalysen der aus Wasser umkrystallisirten Substanz lieferten in Folge der obenerwähnten geringen Verunreinigung durch Metanitrophenypropiolsäure $^1/_2$—1 $^0/_0$ zu viel Kohlenstoff. Die Analysen der aus Benzol krystallisirten, oder durch Erhitzen mit Wasser auf 160 ^{0} von der Propiolsäure befreiten Säure stimmten gut:

Aus Benzol krystallisirt

0,3251 gr Substanz lieferten 0,4699 gr CO_2
" " " " 0,0675 " H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	= 39,74	39,42
H	= 2,21	2,29.

Durch Erhitzen mit Wasser auf 160 ^{0} gereinigt

0,2431 gr Substanz lieferten 0,3522 gr CO_2
" " " " 0,0503 " H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	= 39,74	39,50
H	= 2,21	2,31.

Verhalten der β-Säure beim Erhitzen mit Wasser.

Glaser gelang es bekanntlich, die nichtsubstituirte β-Monobromzimmtsäure durch Erhitzen mit Wasser auf 150 ^{0} in die isomere α-Säure umzuwandeln. Da die Derivate der Metanitromonobromsäuren sehr grosse Aehnlichkeit mit den Glaser'schen Monobromsäuren zeigen, so versuchte ich eine ähnliche Umwandlung zu erzielen; alle Versuche jedoch führten zu negativen Resultaten und scheiterten an der ausserordentlich festen Bindung des Broms in der β-Säure. Die Säure wurde nacheinander mit Wasser

auf 150 °, 160°, 170 ° (mehrere Stunden lang) erhitzt, aber nicht die geringste Einwirkung war wahrzunehmen. Die Röhren liessen sich, ohne dass ein Druck zu bemerken war, öffnen, und enthielten die unveränderte Substanz. Erst bei längerem Erhitzen auf 180 ° (3 Stunden) fand sich ein geringer Druck in in der Röhre, und es hattte sich eine kleine Menge bromhaltigen Styrols ausgeschieden. Die Hauptmasse der Säure war unverändert.

Die Salze der β-Säure sind wenig characteristisch und zeichnen sich durch ihre leichte Löslichkeit in Wasser aus, und unterscheiden sich wesentlich von den Salzen der α-Säure.

Das **Ammonsalz** zerfällt beim Eindunsten seiner wässrigen Lösung, selbst in der Kälte über Schwefelsäure in Ammoniak und die freie Säure. Dampft man seine immer schwach ammoniakalisch gehaltene Lösung bis auf ein geringes Volumen ein, so bildet dieselbe eine syrupähnliche Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer butterartigen aber deutlich krystallinischen Masse erstarrt. Unterlässt man es, die Lösung ammoniakalisch zu halten, so geht die grösste Menge des Ammoniaks weg und im Rückstand befindet sich ein Gemisch von freier Säure und unveränderten Salzes; eine concentrirte Lösung des Ammonsalzes löst die freie Säure leicht auf, dieselbe fällt jedoch beim Verdünnen mit Wasser aus. Dieselbe Zersetzung tritt selbst beim langsamen Verdunsten einer Ammonsalzlösung über Schwefelsäure ein.

In Alkohol ist das Ammonsalz ebenfalls leicht löslich.

Das **Kaliumsalz** durch genaue Neutralisation der

Säure mit verdünnter Kalilauge erhalten, krystallisirt beim Verdunsten seiner Lösung über Schwefelsäure in harten kugelförmigen Warzen.

Das **Baryumsalz** wurde durch Zusatz von Barythydrat zu einer Lösung der Säure, und Ausfüllen des überschüssigen Baryts durch Kohlendioxyd erhalten. Beim Verdunsten der filtrirten Lösung über Schwefelsäure scheidet sich dasselbe in weissen Krystallkrusten aus.

Setzt man zu einer heissen verdünnten wässrigen Lösung des Kaliumsalzes Silbernitrat, so scheidet sich das **Silbersalz** beim Erkalten in schönen Krystallen aus, die sich selbst bei längerer Lichteinwirkung nicht bräunen. Dasselbe lässt sich ohne Zersetzung aus Wasser umkrystallisiren.

Aethyläther der β-Säure.

Der Aether wurde auf die gewöhnliche Weise durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Säure erhalten. Nach dem Verdünnen mit Wasser, Behandeln mit kohlensaurem Natron und Ausschütteln mit Aether, liess das Lösungsmittel beim Verdunsten ein dickes Oel zurück, das in eine Kältemischung gebracht nur teilweise erstarrte. Die Krystalle liessen sich nur schwierig von dem klebrigen Oele trennen, und zeigten auch keinen scharfen Schmelzpunkt. Sie schmolzen zwischen 43° und 50° C.

Eine Brombestimmung lieferte kein gutes Resultat.

0,134 gr Substanz gaben 0,0411 gr Ag Br.
" " " " 0,0211 " Ag.

Berechnet für	Gefunden
$C_9 H_5 . (NO_2) Br. O_2 . C_2 H_5 .$	
26,67 %	24,70.

Amid der β-Säure.

Trotzdem der Aethyläther so wenig einladend aussah, lieferte er doch ein prachtvoll krystallisirendes, ganz reines Amid.

Der rohe ölige Aether wurde mit concentr. alkohol. Ammon übergossen und geschüttelt. Das Oel löste sich sofort auf, und schon nach 24 Stunden begannen sich prachtvolle zu Büscheln vereinigte Nadeln des Amids auszuscheiden. Die so gewonnene Substanz war sofort rein und zeigte den Schmelzpunkt 186 ° C.

Schliesst man den Aether mit alkohol. Ammon in ein Rohr und erhitzt zwei Stunden lang im Wasserbade, so erhält man bei langsamem Erkalten das Amid in grossen messbaren compacten Krystallen.

Bromadditionsproduct der β-Säure.

Bringt man die β-Metanitromonobromzimmtsäure in eine Bromatmosphäre, so zerfliesst die Masse zu einem dicken schwarzbraunen Brei und nimmt ein Mol. Br. auf. Die Reactionsmasse wurde nach dem Verjagen des Broms in Alkohol gelöst und durch Wasserzusatz ausgefüllt. Anfangs fällt ein öliger Körper nieder, darauf Krystalle des Tribromids, welche aus verdünntem Alkohol krystallisirt sich bei 140° zu zersetzen anfingen und in Folge dessen erst bei 182° vollständig schmolzen.

1,422 gr Substanz wogen nach dem Verjagen

des überschüssigen Broms 2,260 gr. — Die Formel $NO_2 . C_6 H_4 CBr_2 . CHBr . COOO$ erfordert 2,258 gr.

Verhalten der β-Metanitrozimmtsäure gegen Reductionsmittel.

Um die Beständigkeit des in der Seitenkette befindlichen Broms gegen nascirenden Wasserstoff zu prüfen, wurde die β-Säure mit Zinn und Salzsäure behandelt.

Die Reduction geht, indem man granulirtes Zinn zu der in concentrirter Salzsäure suspendirten, fein gepulverten Säure giebt, leicht von statten. Nach wenigen Minuten schon ist alles gelöst. Bald jedoch beginnen sich schöne weisse Krystalle eines in concentrirter Salzsäure schwer löslichen Zinnchloriddoppelsalzes auszuscheiden, die sich schnell vermehren und schliesslich die ganze Masse in einen weissen Krystallbrei verwandeln.

Die durch Asbest abfiltrirten und durch Schwefelwasserstoff zersetzten Krystalle lieferten beim Eindampfen der filtrirten wässrigen Lösung ein schön sternförmig krystallisirendes salzsaures Salz einer Amidosäure.

Durch essigsaueres Natron wurde dieselbe nicht gefüllt, dagegen sich bei genauer Neutralisation einer concentrirten Lösung des salzsauren Salzes mit Ammoniak nach einiger Zeit gelbe krystallinische Flocken der freien Säure aus, die jedoch schon nach wenigen Secunden verharzten. Die frisch ausgeschiedenen Flocken waren in Ammoniak löslich, das Harz nicht mehr.

Schon die überaus grosse Unbeständigkeit der freien Säure deutete darauf hin, dass das Product nicht die von Mazarra und später von Tiemann

untersuchte Metaamidozimmtsäure sei, und in der That stimmte auch eine Chlorwasserstoffbestimmung des salzsaueren Salzes der Säure nicht auf die Metaamidozimmtsäure, wohl aber auf eine einfache gebromte Amidozimmtsäure.

0,2491 des durch Krystallisation aus Wasser gereinigten salzsauern Salzes lieferten:

0,0533 Ag Cl

0,0602 Ag.

was 13,19 % Chlor entspricht.

Die Formel HCl. $NH_2.C_6H_4$. CH : CH . COOH verlangt 18,6 % Cl, die Formel HCl NH_2 . C_6H_4 CH : CBr COOH dagegen 12,71 % Cl.

Wegen der sehr grossen Unbeständigkeit der freien Säure wurde von der Isolirung derselben abgesehen, und durch Uebersättigen der Lösung des Chlorwasserstoffsäuren-Salzes mit Barythydrat, Ausfüllen des überschüssigen Baryums und Eindampfen bis zur Krystallisation das Barytsalz der Metaamido-β-monobromzimmtsäure dargestellt. Dasselbe krystallisirt in grossen schönen Warzen, und wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren vollständig rein erhalten. Das reine Salz wurde qualitativ auf Brom geprüft und erwies sich als stark bromhaltig.

Das Brom ist also in der β-Säure so fest gebunden, dass es selbst durch das stärkste Reductionsmittel wie Zinn und Salzsäure nicht entfernt wird.

Metanitrophenylpropiolsäure.

Zur Darstellung der Metanitrophenylpropiolsäure verfährt man wie folgt:

Die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte α-Monobromsäure wird in kochendem absoluten Alko-

hol gelöst und heisse alkoholische Kalilauge portionenweise zugefügt. Gleich nach dem Zugeben der ersten Portionen fallen gallertartige elastische Klumder α-metanitrobromzimmtsäuren Kalis nieder, welche die ganze Masse zu einem Brei erstarren lassen.

Nachdem die stark alkalische Masse einige Minuten gekocht, beginnen die gelatinösen Klumpen kleiner zu werden, während sich gleichzeitig ihre Oberfläche mit feinen Körnchen von Bromkalium überzieht. Die Alkalität wird schwächer, verschwindet aber nur am Anfang der Operation vollständig, während später immer ein Ueberschuss von Alkali vorhanden sein muss, um die Reaction zu Ende zu führen. Nach anderthalb bis zweistündigem heftigen Kochen sind die voluminösen Conglomerate verschwunden, und ein schwerer feinpulvriger Niederschlag von Bromkalium hat sich am Boden des Gefässes abgesetzt.

Die Flüssigkeit wird hierauf mit dem drei- bis vierfachen Volumen Wasser verdünnt, mit verdünnter Säure neutralisirt, und der Alkohol verjagt. Nach dem Eindampfen auf das ursprüngliche Volum scheidet sich beim Erkalten das Kaliumsalz der Metanitrophenylpropiolsäure als schön krystallinische Masse aus. Dasselbe wird mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, und die Säure zur Reinigung in das schön krystallisirende Baryumsalz übergeführt.

Die aus dem ganz reinen Baryumsalz gewonnene Säure schmolz bei 142° C.

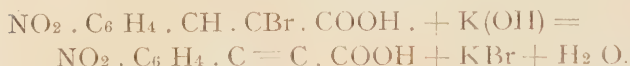
Die Analyse ergab:

0,3213 gr Substanz gaben 0,6622 gr CO_2

„ „ „ „ 0,0828 „ H_2O.

Berechnet für $C_9 H_5 (NO_1) O_2$	Gefunden
C = 56,54 %	56,29 %
H = 3,62 %	2,90 %.

Die Reaction verläuft nach der Gleichung:



$$NO_2 . C_6 H_4 . CH . CBr . COOH . + K(OH) =$$
$$NO_2 . C_6 H_4 . C = C . COOH + KBr + H_2 O.$$

Die Säure besitzt so charakteristische Eigenschaften, dass ihre Erkennung und Unterscheidung von andern isomeren keine Schwierigkeit verursachen kann. — Löst man die Säure nämlich, selbst in viel heissem Wasser und lässt dann erkalten, so erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer äusserst voluminösen, aber krystallinischen Gallerte die abgesehen von der krystallinischen Structur abgekochtem Stärkekleister täuschend ähnelt. Ein Gramm der Säure bildet auf diese Weise behandelt eine steife Gallerte von 200^{cc} Volum.

Die Säure ist fast unlöslich in absolutem wasserfreien Aether, sehr schwer löslich in Chloroform, leichter in Benzol, und am leichtesten in heissem Alkohol. Aus dem letzten Mittel krystallisirt sie in feinen Nadeln, die sich während des Erkaltens der Lösung zu kugelförmigen Aggregaten zusammensetzen. Sie scheint aus Alkohol mit Alkoholkrystallwasser zu krystallisiren, wenigstens zeigt die Substanz eine Schmelzpunkterniedrigung von 6^0 - 7^0 und schmilzt bei 136^0 unter Entwickelung von Gasbläschen.

Das **Baryumsalz** auf die gewöhnliche Weise erhalten krystallisirt aus Wasser in verästelten Nadeln, welche sich zu grossen runden lockern Warzen zusammensetzten, die auf flachen Gefässen oft einen

Durchmesser von einem Centimeter und mehr erreichten.

0,7588 gr des lufttr. Salzes verloren bei
120° 0,0884 gr an Gewicht.

Die Formel $[NO_2 . C_6H_4 . C \equiv CCOO]_2 Ba + 3^1/_2 H_2O$ entsprechen 12,2 % H_2O; gefunden wurden 12,1 % H_2O.

0,2090 des bei 120° getr. Salzes gaben
0,0922 $BaSO_4$.

Berechnet	Gefunden
26,5 % Ba	26,3 %.

Das **Silbersalz** ist eine in Wasser sehr schwer lösliche Krystallmasse, die am Licht mit der Zeit grau wird.

Sowohl das Baryum- als das Silbersalz verpuffen beim Erhitzen, das ersterere unter Zurücklassen einer voluminösen Kohle.

Metanitrophenylpropiolsäureäthyläther.

Die Säure lässt sich ausserordentlich leicht ätherificiren. Beim Einleiten von Salzsäure in ihre alkoholische Lösung wird sie vollständig in Aether umgewandelt.

Derselbe bildet ein schwach, aber sehr angenehm riechendes Oel, und konnte nicht in festem Zustande erhalten werden.

Metanitrophenylacetylen.

Beim Kochen einer wässrigen Lösung der Metanitropropiolsäure machte sich ein schwacher aromatischer Geruch bemerkbar. Derselbe Geruch trat in etwas stärkerem Masse beim Eindampfen einer Lösung des Barytsalzes auf, und gleichzeitig be-

deckte sich die Oberfläche der Flüssigkeit mit einer Haut von kohlensaurem Baryt. — Die letzte Beobachtung machte es wahrscheinlich, dass der Geruch von Metanitrophenylacetylen herrühre, in das die Säure unter Kohlensäureabspaltung übergehe.

Drewsen war es gelungen den Paranitrokohlenwasserstoff durch blosses Kochen der wässrigen Lösung der Säure darzustellen. Ich versuchte dasselbe, erhielt jedoch selbst nach 12stündiger Destillation nur geringe Mengen des Acetylens. — Quantitativ dagegen ging die Umwandlung beim Erhitzen der Säure im Einschliessrohre auf 130°, vor sich.

Das Metanitroacetylen bildet ein dünnflüssiges Oel, das selbst bei — 10° noch nicht erstarrt. Mit Wasserdämpfen ist dasselbe sehr leicht flüchtig.

Der zweimal durch Destillation mit Wasserdampf gereinigte Körper gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2080 gr Substanz gaben 0,4957 gr CO_2
„ „ „ „ 0,0695 „ H_2O.

Berechnet für $NO_2C_6H_4.C \equiv CH$.	Gefunden
C = 65,31	C = 64,95
H = 3,40	H = 3,71.

Versetzt man eine alkohol. Lösung des Körpers mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung, so erhält man eine rote Fällung von Metanitroacetylenkupfer, das beim Erhitzen sehr heftig explodirt.

Ammoniakalische Silberlösung giebt mit dem Kohlenwasserstoff eine weisse, am Licht sich schnell

bräunende Silberverbindung, die ebenfalls heftig verpufft.

Salpetersäure scheidet das Acetylen aus der Silberverbindung, die vorher durch Waschen mit Alkohol gereinigt war, als Oel wieder aus.

Metanitroacetophenon.

Drewsen erhielt durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die Paranitrophenylpropiolsäure durch Abspaltung von Kohlendioxyd und Anlagerung von Wasser Paranitroacetophenon, jedoch nur 50 % der theoretischen Ausbeute, da sich eine grosse Menge brauner schmieriger Producte bei der Reaction bildeten.

Ich versuchte auf ähnliche Weise zum Metanitroacetophenon zu gelangen, und fand, dass bei der Metasäure die Reaction sehr glatt und quantitativ verläuft.

Man übergiesst, um das Metanitroacetophenon darzustellen, die Metanitropropiolsäure mit einem Gemisch von 3 Teilen concentrirter reiner Schwefelsäure und 1 Teil Wasser und erhitzt vorsichtig über freiem Feuer. Anfangs löst sich die Säure in der Schwefelsäure, bald jedoch tritt lebhafte Kohlensäureentwickelung ein, unter ganz schwacher Braunfärbung der Flüssigkeit. Wenn bei andauerndem Schütteln keine Gasentwickelung mehr hörbar ist, ist die Reaction beendet. Man verdünnt mit viel Wasser, schüttelt mit Aether aus, und erhält beim Verdunsten das Acetophenon in fast vollkommener Reinheit, und direct in grossen messbaren Krystallen. Der aus

Benzol umkrystallisirte Körper zeigte den Schmelzpunkt 81°.

Das Metanitroacetophenon ist zuerst von Buchka durch Nitriren von Acetophenon erhalten worden. Herr Dr. Buchka hatte die Güte, mir das Originalpräparat zu überlassen, und fand ich, dass die beiden Körper in allen Eigenschaften vollkommen übereinstimmen.

